

용액의 처리조건에 따른 미처리 수피에 의한 중금속 흡착^{*1}

백기현^{*2} · 김동호^{*2} · 김승호^{*2}

Heavy Metal Adsorption of Untreated Barks by Treatment Conditions of Aqueous Solution

Ki-Hyon Paik^{*2} · Dong-Ho Kim^{*2} · Seung-Ho Kim^{*2}

ABSTRACT

This study was designed to investigate the adsorption of heavy metal ions by untreated bark according to the treatment conditions of aqueous solution. The effect of temperature and pH of aqueous solution, particle size of bark, addition of light metal ions on the adsorption was examined, and the competition in adsorption among heavy metal ions was also evaluated.

The adsorption ratio of Cu^{2+} and Zn^{2+} increased with increasing temperature of solution from -5°C to 10°C ; however, it was relatively constant at temperatures between 10°C and 55°C . The adsorption ratio of Cr^{6+} increased continuously with increasing the temperature of solution. The maximum adsorption ratio of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} was noted at pHs ranged 6 to 7; however, the adsorption ratio declined sharply on either sides of the optimum. The adsorption ratio of Cr^{6+} decreased continuously with increasing the pH of solution. The adsorption ratio increased as decreasing the particle size of bark, and there was little differences in adsorption tendency between pine and oak bark. By the addition of Ca^{2+} or Mg^{2+} ($10\sim 25$ ppm), the adsorption ratio of Cu^{2+} and Zn^{2+} increased. An increase of the adsorption ratio was higher in oak bark than in pine bark. However, the adsorption ratio of Pb^{2+} and Cr^{6+} was not affected by the addition of light metal ions. As the mixed solution of 2 or 3 kinds of heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) was treated with the untreated bark, the adsorption of Zn^{2+} decreased considerably because of the competitive adsorption among heavy metal ions. Also the adsorption of Cu^{2+} was more and less reduced. However the adsorption of Pb^{2+} was not affected by the presence of other heavy metal ions.

Keywords : heavy metal ion, light metal ion, competitive adsorption, untreated bark, *Pinus densiflora*, *Quercus acutissima*

^{*1} 접수 2000년 3월 15일. Received March 15, 2000

이 논문은 농림수산부에서 시행한 농림수산 특정사업의 연구결과입니다.

^{*2} 고려대학교 산림자원환경학과 Department of Forest Resources and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

- 요약 -

본 연구는 용액의 처리조건에 따른 미처리 수피에 의한 중금속 흡착을 연구하기 위하여 계획되었다. 흡착에 미치는 용액의 온도와 pH, 수피의 입자크기, 경금속 첨가의 영향이 연구되었고, 또한 중금속간의 흡착경쟁도 평가되었다.

용액의 온도를 -5°C 에서 10°C 까지 증가시키에 따라 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착율이 증가하였다. 그러나, 이 흡착은 $10^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$ 에서는 거의 일정하였다. Cr^{6+} 은 용액의 온도를 증가시키에 따라 계속적으로 증가하였다. Cu^{2+} , Zn^{2+} 및 Pb^{2+} 의 최대 흡착율은 pH 6~7에서 나타났다. 그러나, 이 흡착율은 최적 pH의 양 영역에서는 급격하게 감소하였다. Cr^{6+} 의 흡착율은 용액의 pH를 증가시키에 따라 계속적으로 감소하였다. 수피의 입자크기가 작을 수록 흡착율은 감소하였다. 소나무 수피와 상수리나무 수피 간의 흡착 경향은 차이가 거의 없었다. Ca^{2+} 이나 Mg^{2+} (10~25 ppm)의 첨가에 의해 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착율이 증가되었다. 흡착율의 증가는 소나무 수피보다 상수리나무 수피에서 더 높았다. 그러나 Pb^{2+} 와 Cr^{6+} 은 경금속의 첨가에 영향을 받지 않았다. 2~3종류의 중금속 혼합용액(Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+})을 미처리 수피로 처리할 경우, Zn^{2+} 의 흡착은 중금속 이온간의 흡착경쟁 때문에 현저하게 감소되었다. 또한, Cu^{2+} 의 흡착도 다소간 감소되었다. 그러나 Pb^{2+} 의 흡착은 다른 중금속 이온의 존재에 의해서 영향받지 않았다.

1. 서 론

수피가 중금속을 흡착하는데 주요한 인자로는 수종, 중금속 농도, 중금속의 종류, 중금속용액의 온도, 중금속 용액의 pH, 수피의 입자크기, 중금속 용액 중에 함유된 경금속의 함량, 중금속간의 흡착경쟁 등이 있다. 이런 인자들의 영향을 구명하기 위한 많은 연구들이 수행되어 왔다.(Randall 등, 1974; Randall 등, 1975; Henderson 등, 1977; Kumar and Dara, 1981; Paik 등, 1996)

이들 기존의 논문들은 수피 자체에 함유된 색소물질이 유출되지 않도록 수피를 HCHO와 산으로 축합반응을 일으킨 후 물로 세척하여 중금속 흡착제로 실험한 결과들이다. 그러나 이 세척과정 중에 다량의 폐수가 발생하므로 또 다른 폐수처리문제를 야기시킨다. 그러므로 약간의 색소 유출은 있으나 미처리 상태의 수피를 그대로 사용하는 것이 환경측면에서 보다 유리할 수 있다. 따라서 미처리수피로 중금속을 흡착 제거시킬 경우, 우선적으로 중요시되는 중금속 용액의 처리조건에 따른 중금속 흡착율의 변화를 재검토해 볼 필요가 있다.

특히 폐수 중에는 한 종류의 중금속만 단독으로 존재하는 것이 아니라 여러 가지 중금속이 섞여 있는 경우가 대부분이다. 특히 광산 폐수나 도금폐수일 경우는 더욱 그러하다. 그런데 이들 중금속간에는 흡착경쟁이 존재하여 어떤 중금속이 혼합되어 있느냐에 따라서 일정 중금속의 흡착능이 증가하기도 하고 감소하기도 한다. 또한 이러한 중금속은 경금속이 폐수

중에 일정 농도 이상으로 존재하면 그 중금속의 흡착능에도 영향을 준다(Young 등, 1975; Randall 등, 1978; Paik 등, 1997).

일반적으로 폐수중에 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} 이 혼합되어 있을 경우 Pb^{2+} , Hg^{2+} 와 Cu^{2+} 는 HCHO 처리된 수피에 초기에 우선적으로 흡착되고 Ni^{2+} 과 Zn^{2+} 은 나중에 흡착되며 전자는 수피에 완전하게 결합하되 후자는 양적으로 적고 불완전하게 결합되어 있다고 보고되고 있다(Randall과 Mcdonald, 1978). 또한 Ni^{2+} 는 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 와 각각 혼합되었을 경우 흡착이 저해되며 특히 Cu^{2+} 존재 하에서는 Ni^{2+} 의 흡착이 가장 낮아진다. Cu^{2+} 은 Cd^{2+} 또는 Ni^{2+} 과 혼합시에는 Cu^{2+} 의 흡착이 증가되나 Pb^{2+} 나 Co^{2+} 가 존재하면 흡착능이 감소된다. Cd^{2+} 도 다른 중금속과 혼재하면 흡착능이 감소하며 특히 Pb^{2+} 또는 Cu^{2+} 와 혼합될 있을 경우에는 Cd^{2+} 흡착이 현저히 감소된다(Randall 등, 1974b).

한편 Ca^{2+} 또는 Mg^{2+} 이 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 과 함께 혼합되어 있을 경우 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 가 먼저 수피에 완전하게 흡착되고 난 후에 Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 은 약하게 결합한다(Sabadell과 Krack, 1975). 또한 Pb^{2+} 와 Cu^{2+} 은 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 가 존재할 경우에도 흡착능에 큰 변화가 없으나 Cd^{2+} 와 Zn^{2+} 은 Ca^{2+} 첨가로 흡착능이 감소한다(Young 등, 1975). 그러나 이와 반대로 Ca^{2+} 존재 시 Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 의 흡착능이 증가된 보고도 있다(Paik 등, 1997). 현재까지 중금속 간의 경쟁과 중금속 흡착에 미치는 경금속의 영향은 다양한 형태로 나타나므로 일정한 경

향으로 설명하기는 어려운 실정이다.

따라서 본 연구는 수피 전처리 시에 야기되는 폐수 발생을 억제시킬 수 있다는 측면을 감안하여 미처리 상태의 수피를 사용할 경우, 중금속용액과 미처리 수피의 반응조건, 중금속간의 흡착경쟁 그리고 경금속의 첨가가 중금속 흡착에 미치는 영향을 밝히기 위하여 시도되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에 사용된 시료는 소나무(*Pinus densiflora*)와 상수리나무(*Quercus acutiscima*)의 수피로서 각 임목을 경기도 양평소재 고려대학교 연습림에서 벌채하여 채취하였다. 소나무와 상수리나무의 수령은 각각 31년(DBH: 26 cm)생, 그리고 25년(DBH: 21 cm)생이었다. 채취된 수피를 50℃에서 48 hr 건조시킨 후에 마쇄기에서 분쇄하여 40~60 mesh의 것을 사용하였다. 한편, 입자크기에 따른 흡착영향에서는 20 mesh와 80 mesh 수피를 별도로 분리하여 사용하였다. 모든 시료는 사용하기 전까지 비닐 봉투에 넣어 밀봉 보관하고 사용 직전에 수분함량을 측정하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 중금속 흡착 및 정량 방법

중금속은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 사용하여 본 실험에서 요구되는 농도의

용액으로 이차중류수에 용해시켜 조제하였다.

중금속 용액 처리 조건은 온도(-5~55℃), pH(3~11) 및 수피입자 크기(20~80 mesh)에 변이를 두어 실험하였다. 중금속 용액에 첨가된 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 도 CaCl_2 와 MgCl_2 로 일정 농도의 용액을 조제하여 첨가하였다. 또한 경금속을 첨가한 중금속 용액이나 중금속간의 흡착경쟁을 시험하기 위한 중금속 용액의 총량은 모두 100 ml로 고정하였다.

미처리 수피에 의한 중금속 흡착은 미처리 수피 1.0 g(전건무게)을 300 ml 플라스크에 넣고 일정 중금속 농도의 용액 100 ml를 가한 후 30℃에서 1 hr 동안 진탕하는 평형시험방법에 준하여 실험하였다. 교반 후 여과지(No. 2)에 걸러 여과액을 회수하여 중금속을 정량하였다. 여과액에 함유된 중금속 농도는 원자흡광광도계(SONIC Co.)를 이용하여 정량 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속 용액의 온도, pH 및 수피 입자 크기의 영향

3.1.1 온도의 영향

중금속 용액의 온도를 -5에서 55℃까지 높이면서 미처리 수피에 의한 중금속 흡착능을 비교한 결과는 Fig. 1, 2와 같다. 중금속 용액의 온도를 -5에서 10℃까지 증가시킴에 따라 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착율도 증가하였다. 특히 Cu^{2+} 의 흡착율이 15%정도 증가하였

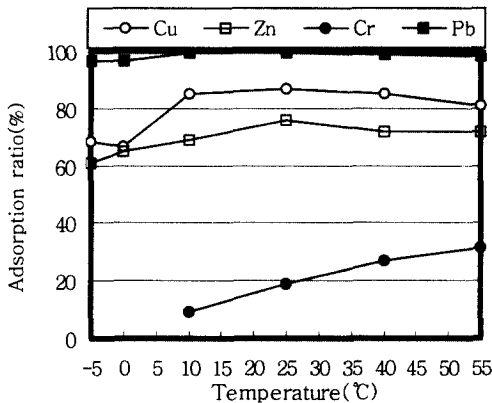


Fig. 1. Heavy metal adsorption of *Pinus densiflora* bark according to temperature.

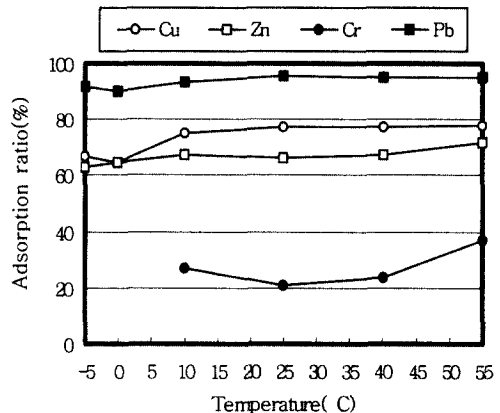


Fig. 2. Heavy metal adsorption of *Quercus acutiscima* bark according to temperature.

다. 그러나 10°C 이상에서는 용액의 온도가 더 증가할지라도 거의 일정한 흡착율을 나타내었다. 한편 Cr⁶⁺은 주어진 범위 내에서 온도를 증가시키에 따라 흡착률이 계속 증가하였다. 수피 종류 별로는 차이 없이 비슷한 경향을 나타내었다. 이상의 결과로 미루어 보아 동절기에는 수피에 의한 중금속 흡착율이 중금속 이온 종류에 따라 5~15% 감소할 것으로 사료된다.

3.1.2 pH의 영향

Fig. 3, 4는 pH에 따른 중금속 용액의 흡착율 변화를 보여주고 있다. 수피 종류와 Cu²⁺, Zn²⁺ 및 Pb²⁺은 pH 3에서 흡착율이 낮으나 중성 영역으로 pH가

높아짐에 따라 흡착율은 증가하였다. 최대 흡착율은 pH 5~7 영역이었으며 그 이상의 알칼리 영역에서는 흡착율이 급격히 하락하였다. 그러나 Cr⁶⁺의 경우는 강산 영역에서 흡착율이 높고 pH가 증가함에 따라 흡착율이 점차 감소하였다.

일반적으로 중금속은 약산성~중성영역에서 높게 흡착되며 알칼리 영역에서 잘 흡착되지 않는다(Randall 등, 1974; Randall 등, 1975a; Kumar와 Dara, 1981; Seki 등, 1992). 이러한 현상은 강산성에서는 중금속 용액중에 H⁺이 포화상태이므로 채놀기의 수산기에서 H⁺이 수용액으로 이탈되지 않기 때문이며(Randall 등, 1976a; Kumar와 Dara, 1982), 알칼리 영역에서 흡착능이 낮은 것은 중금속 이온 자체

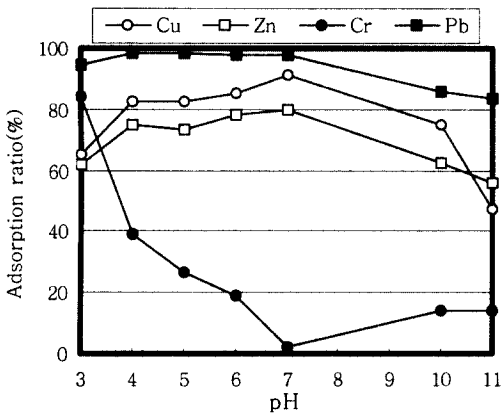


Fig. 3. Heavy metal adsorption of *Pinus densiflora* bark according to pH.

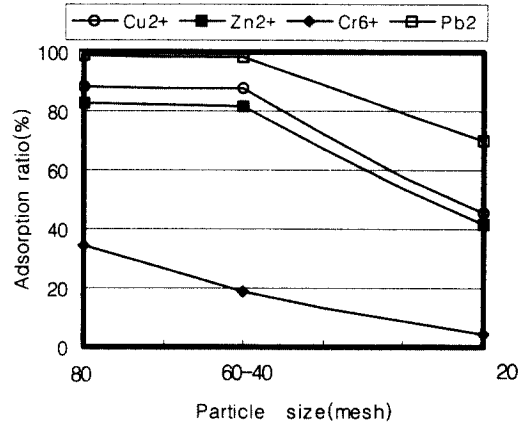


Fig. 5. Heavy metal adsorption of *Pinus densiflora* bark according to particle size.

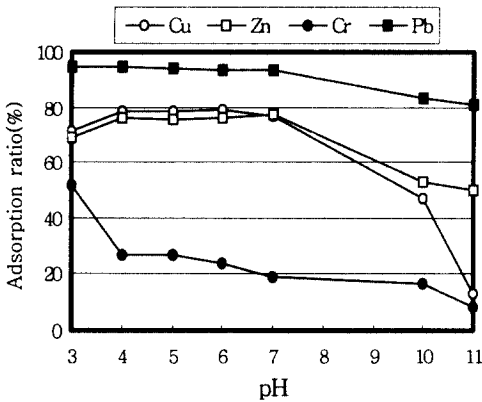


Fig. 4. Heavy metal adsorption of *Quercus acutissima* bark according to pH.

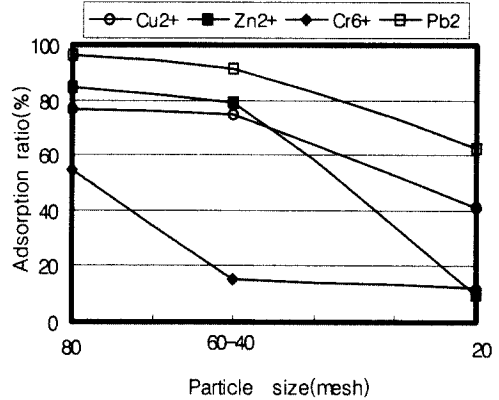


Fig. 6. Heavy metal adsorption of *Pinus densiflora* bark according to particle size.

용액의 처리조건에 따른 미처리 수피에 의한 중금속 흡착

가 수산화물로 전환되거나 metal-organic 화합물로 침전하는데 기인한다(Randall 등, 1976b; Davis와 Leckie, 1978). 이런 현상은 본 실험에서도 확인되었다. Cr⁶⁺의 경우 다른 중금속 이온과 흡착 경향이 다른데 이것은 Cr⁶⁺가 산성영역에서 Cr³⁺로 전환되는 경향이 있고 일부 이온은 침전되는 것도 있어서 이러한 현상이 도출되었다고 사료된다.

3.1.3 수피 입자의 크기

Fig. 5, 6에서와 같이 수피 입자가 클수록 중금속 흡착율은 낮아졌다. 이러한 현상은 적은 입자일수록 표면적이 크므로 중금속과 결합한 부위가 많아지기 때문이다. 특히 소나무 수피보다 비중이 높은 상수리나무 수피의 경우 흡착율의 변화가 더 큰데 이것은 비중이 큰 수피 일수록 단위 무게당 표면적이 적기 때문이다.

Henderson 등(1977)은 수피의 입자가 작을 수록 표면적이 많고 이에 따라 이온교환 능력이 커져서 Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, 및 Zn²⁺ 중금속 흡착능이 향상되나 Ni²⁺는 반대의 경향이 나타난다고 보고하였다. 그러나 대부분의 보고는 이온과 수피 종류에 관계없이 수피 입자가 작을수록 중금속 흡착능이 향상된다(Poonnawals 등, 1975). 이러한 경향은 본 연구실에서 Cu²⁺와 Cd²⁺를 소나무와 신갈나무 전처리 수피로 실험한 결과에서도

증명되었다(Kim과 Paik, 1986).

3.2 중금속 용액에 첨가된 경금속의 영향

미처리 소나무 수피와 상수리나무 수피에 50 ppm 과 100 ppm 용액의 Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ 및 Cr⁶⁺을 흡착 시킬 경우 Ca²⁺ 및 Mg²⁺의 첨가유무에 따른 흡착량 변화는 Table 1과 같다.

Table 1에서와 같이 Ca²⁺ 및 Mg²⁺를 첨가시킴에 따라 Cu²⁺와 Zn²⁺의 수피에 의한 흡착량은 현저히 증가되었다. 그러나 Pb²⁺의 흡착량 증가는 미미하며 Cr⁶⁺의 흡착은 거의 효과가 없었다. 또한 상수리나무 수피에서 소나무 수피보다 흡착량이 더 높았다. 경금속 첨가량에 따라서도 중금속 흡착량에 약간의 영향을 주었다. 일반적으로 Mg²⁺를 25 ppm 첨가 시에 중금속 흡착량이 가장 많으며 그 다음은 Ca²⁺ 25 ppm이었으며 Mg²⁺ 10 ppm과 Ca²⁺ 10 ppm 간에는 차이가 거의 없었다.

Fig. 7, 8은 Table 1의 결과 중에서 Ca²⁺을 25 ppm 첨가 시킬 경우 수피에 의한 중금속 흡착량을 흡착율로 환산한 결과이다. Fig. 7에서와 같이 소나무 수피의 경우 Ca²⁺ 25 ml를 첨가함에 따라 Cu²⁺의 흡착율은 각기 다른 농도의 중금속 용액 모두에서 14%가 더 증가되었다. Zn²⁺는 100 ppm 용액에서

Table 1. Effect of light metal ions on the adsorption of heavy metal ions

| Species | Light metal ions(ppm) | | Cu ²⁺ | | Pb ²⁺ | | Zn ²⁺ | | Cr ⁶⁺ | |
|---------------------------|-----------------------|----|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|-----|
| | | | 100 | 50 | 100 | 50 | 100 | 50 | 100 | 50 |
| <i>Pinus densiflora</i> | - | - | 49.2 | 38.1 | 94.0 | 49.2 | 56.2 | 29.0 | 16.0 | 3.8 |
| | Ca ²⁺ | 10 | 61.8 | 44.8 | 99.1 | 49.5 | 59.4 | 40.4 | 19.1 | 5.5 |
| | Ca ²⁺ | 25 | 63.3 | 45.3 | 99.1 | 49.5 | 61.2 | 42.1 | 18.5 | 7.3 |
| | Mg ²⁺ | 10 | 62.5 | 44.9 | 99.1 | 49.3 | 60.6 | 41.5 | 17.7 | 5.8 |
| | Mg ²⁺ | 25 | 64.6 | 45.3 | 99.1 | 49.5 | 62.6 | 43.4 | 18.9 | 4.1 |
| <i>Quercus acutissima</i> | - | - | 50.5 | 37.7 | 91.4 | 46.0 | 63.9 | 28.4 | 20.0 | 4.1 |
| | Ca ²⁺ | 10 | 87.4 | 43.6 | 97.5 | 48.6 | 70.3 | 42.2 | 22.5 | 4.4 |
| | Ca ²⁺ | 25 | 87.5 | 43.6 | 96.9 | 48.5 | 72.8 | 44.3 | 22.3 | 4.4 |
| | Mg ²⁺ | 10 | 87.4 | 45.1 | 96.6 | 48.0 | 71.9 | 43.5 | 22.5 | 6.2 |
| | Mg ²⁺ | 25 | 89.6 | 44.5 | 96.8 | 48.0 | 74.5 | 46.1 | 22.1 | 5.0 |

The values are the concentration of heavy metal ions adsorbed by 1g of air dried barks

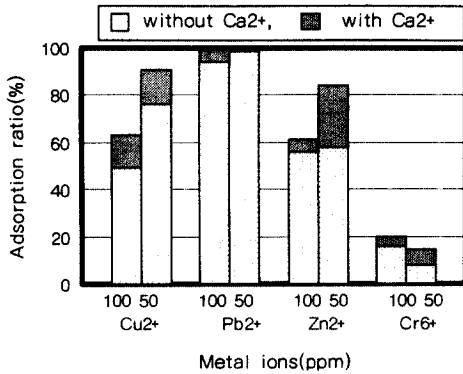


Fig. 7. Adsorption ratio of heavy metal ions by *Pinus densiflora* bark in the solution including Ca²⁺(25ppm).

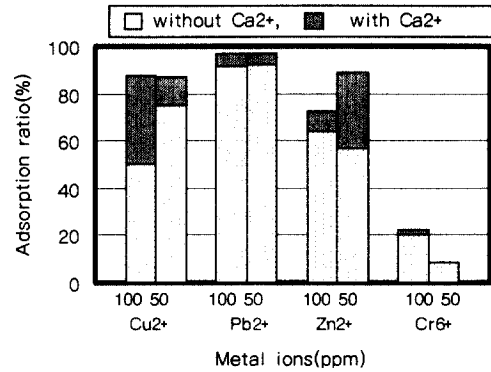


Fig. 8. Adsorption ratio of heavy metal ions by *Quercus acutissima* bark in the solution including Ca²⁺(25ppm).

5.6% 그리고 50 ppm 용액에서는 26.2%나 흡착율이 더 향상되었다. 그러나 Pb²⁺와 Cr²⁺에서는 Ca²⁺ 첨가에도 흡착율에 큰 변화가 없었다. Fig. 8은 상수리나무 수피의 결과이며 Ca²⁺ 첨가에 의한 중금속 흡착율 증가는 소나무 수피와 비교하여 전자의 경우 높으나 그 경향은 동일하였다.

Pb²⁺의 경우 흡착율이 낮은 것은 경금속이 첨가되

지 않은 단독 Pb²⁺ 용액 상태에서도 수피에 의한 흡착율이 95% 상회하므로 상대적으로 그 효과가 감소되었기 때문으로 사료된다.

또한 Cr⁶⁺의 경우는 수피에 의한 중금속 흡착은 주로 담체에 2가 이온의 킬레이팅 결합으로 간주되는데 (Randall 등, 1974), Cr은 6가로서 흡착 메커니즘이 다른데 기인하기 때문이다. 한편 Young 등(1975)는

Table 2. Competitive adsorption on bark among Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺

| Cocentration of heavy metal ions (ppm) | | | | <i>Pinus densiflora</i> (ppm) | | | <i>Quercus acutissima</i> (ppm) | | |
|--|------------------|------------------|------------|-------------------------------|------------------|------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
| Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Zn ²⁺ | total ions | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Zn ²⁺ | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Zn ²⁺ |
| 100 | 100 | 100 | 300 | 30.3 | 77.9 | 13.5 | 71.2 | 99.0 | 35.3 |
| 50 | 50 | 50 | 150 | 33.1 | 46.1 | 15.1 | 41.8 | 48.7 | 36.8 |
| 33.3 | 33.3 | 33.3 | 99.9 | 25.2 | 31.6 | 10.9 | 27.9 | 32.1 | 20.8 |
| 50 | 25 | 25 | 100 | 39.0 | 23.5 | 8.8 | 42.3 | 24.0 | 2.1 |
| 25 | 50 | 25 | 100 | 21.0 | 48.3 | 8.8 | 20.6 | 48.9 | 15.0 |
| 25 | 25 | 50 | 100 | 20.9 | 24.1 | 21.5 | 21.1 | 24.2 | 30.8 |
| 100 | 100 | - | 200 | 33.4 | 80.2 | - | 77.4 | 94.9 | - |
| - | 100 | 100 | 200 | - | 94.0 | 31.4 | - | 97.3 | 50.8 |
| 100 | - | 100 | 200 | 57.9 | - | 62.8 | 79.0 | - | 76.8 |
| 50 | 50 | - | 100 | 37.8 | 47.2 | - | 45.7 | 49.2 | - |
| - | 50 | 50 | 100 | - | 48.8 | 22.7 | - | 48.7 | 32.8 |
| 50 | - | 50 | 100 | 39.7 | - | 23.5 | 42.7 | - | 41.3 |

The values are the concentration of heavy metal ions adsorbed by 1g of air dried barks.

저농도의 중금속 용액에 경금속으로 Ca^{2+} 를 첨가시킬 경우 단풍나무와 물푸레나무 수피에 의한 Cd^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착율은 감소하며 Pb^{2+} 와 Cu^{2+} 는 별로 영향이 없다고 보고하였다. 이러한 결과는 본 실험과 상반되는 결과이다. 물론 전처리 수피로 실험한 결과 (Paik 등, 1997)는 본 결과와 비슷한 경향을 보여주었다. 결국 중금속 흡착은 중금속의 종류, 경금속 첨가 농도 및 담체의 특성에 영향받는데 특히 경금속과 중금속에 대한 수피의 친화성이 가장 주요한 것으로 사료된다. 따라서 경금속 첨가에 의한 중금속 흡착율의 증가에 대한 명확한 설명을 위해서는 더 많은 연구가 필요하다고 본다.

3.3 중금속 간의 흡착경쟁에 따른 영향

중금속간의 경쟁을 규명하기 위하여 Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 의 농도를 여러 형태로 조합하여 수피에 흡착시킨 후 중금속을 분석한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서와 같이 Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 3 금속간의 흡착경쟁을 보면 Pb^{2+} 은 흡착 시에 다른 금속의 영향을 전혀 받지 않았다. 총 중금속 농도를 99.9 ppm에서 300 ppm까지 증가시켜도 그 중에 함유된 Pb^{2+} 농도 33.3~100 ppm은 거의 전부 흡착되었다. Cu^{2+} 도 상수리나무 수피의 경우 Cu^{2+} 단독 흡착 시와 흡착능이 비슷한 것으로 보아 다른 금속의 영향을 크게 받지 않는다고 사료된다. 그러나 Zn^{2+} 의 경우는 흡착능이 감소하며, 특히 소나무 수피로 흡착시킬 경우 이러한 현상이 더욱 뚜렷하였다.

2금속 간의 경쟁 즉 Cu^{2+} - Pb^{2+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} 및 Pb^{2+} - Zn^{2+} 의 관계는 서로 다른 금속의 흡착에 영향을 주었다. Cu^{2+} - Pb^{2+} 에서는 Cu^{2+} 흡착이 위축되었고, Pb^{2+} - Zn^{2+} 에서도 Zn^{2+} 이온이 위축되었다. 이러한 흡착율 감소는 소나무 수피에서 높았다. 이러한 현상은 고농도의 Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 조합에서도 나타났다. 그러나 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 간에는 흡착에 서로 영향을 주지 않았다.

이상의 결과와 같이 흡착경쟁에서 Pb^{2+} 은 다른 금속보다 우선적으로 흡착되며(Sabadel과 Krack, 1975; Kumar과 Dara, 1981, 1982), Pb^{2+} 와 Cu^{2+} 의 흡착이 이루어진 후에 Zn^{2+} 의 흡착이 시작된다. 또한 Cu^{2+} 와 Pb^{2+} 의 흡착경쟁에는 본 결과와 마찬가지로 아무런 흡착 저해 현상이 없다(Randall 등, 1975, 1978). 한편 중금속간의 흡착경쟁은 우선적으로 중금속 특유 성질에 의한 흡착 메카니즘 차이에 기인하겠으나 간혹 수피의 종류에 따라서도 차이가 난다. 즉 여러 담

체들 중에서 어떤 이온을 특수하게 잘 흡수시키는 경우 이 중금속이 흡착 경쟁에도 유리하다.

4. 결 론

미처리 수피에 의한 중금속 흡착은 여러 가지 처리 조건에 따라 영향을 받는다. 중금속 용액의 온도가 10°C 로 낮아지면 실온에서 보다 중금속 흡착율이 5~15% 감소하였다. pH 조건은 중성 영역에서 흡착율이 가장 높으며 강산성과 알칼리 영역에서는 감소되었다. 단지 Cr^{6+} 는 강산성에서 흡착율이 높고 pH가 증가함에 따라 흡착율이 낮아졌다. 또한 수피 입자는 작을수록 흡착율이 높았다. 중금속 용액의 온도, pH, 그리고 수피 입자의 크기에 따른 중금속 흡착 경향은 소나무 미처리 수피와 상수리나무 미처리 수피에서 동일한 경향을 나타내었다.

한편, 중금속 용액에 경금속(Ca^{2+} , Mg^{2+})을 첨가시킬 때 따라 미처리 수피에 의한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착율은 증가하였다. 소나무 수피의 경우, Cu^{2+} 는 14%, 그리고 Zn^{2+} 는 10~26%나 더 흡착되었다. 상수리나무 수피는 중금속 용액에 따라 Cu^{2+} 를 12~37% 그리고 Zn^{2+} 를 9~32% 더 흡착하였다. 그러나 Pb^{2+} 의 Cr^{6+} 에서는 효과가 없었다.

중금속 용액 중에 여러 종류의 중금속이 혼합되어 있을 경우 수피에 의한 흡착경쟁이 일어났다. Cu^{2+} , Zn^{2+} 및 Pb^{2+} 의 3금속간의 흡착 경쟁에서는 Pb^{2+} 는 전혀 관여 받지 않으며 Cu^{2+} 의 Zn^{2+} 는 흡착 감소 현상이 나타났다. 특히 Zn^{2+} 흡착 감소가 현저하였다. Cu^{2+} - Zn^{2+} , Zn^{2+} - Pb^{2+} 및 Cu^{2+} - Pb^{2+} 의 2 중금속간에서도 동일한 현상을 보여주었다. 이러한 흡착율 감소는 소나무 수피에서 특히 뚜렷하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Davis J. A., and Leckie J. O. 1978; Effect of absorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol., 12: 1309-1315.
2. Fujii M., and Shioya S. Z. 1985 ; Nitric acid-formaldehyde treated coniferous barks as recovering agents of uranium from sea water. ISWPC, 97-98.

3. Henderson R. W., Andrew D. S., and Lightsey G. R. 1977; Reduction of mercury, copper, nickle, cadmium, and zinc levels in solution by competitive absorption onto peanut hulls, and raw and aged bark. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17(3): 355-359.
4. Kim K. J., and Paik K. H. 1986; The effect of bark on heavy metal absorption. *Korean Jour. Environ. Agri.* 5(1): 55-60.
5. Kumar P., and Dara S. S. 1981; Binding heavy metal ions with polymerised onion skin. *J. Polym. Sci.* 19, 397-402.
6. Kumar P., and Dara S. S. 1982; Utilization of agriculture wastes for decontamiting industrial/ domestic wastewaters from toxic metals. *Agric. Wastes*, 4: 213-223.
7. Paik K. H., Kim D. H., and Yoon S. L. 1996; Adsorption of heavy metal ions on barks(I). *Korean Jour. Environ. Agri.* 15(3): 391-398.
8. Paik K. H., Kim D. H., and Choi D. H. 1997; Effect of light metal ions and competition among heavy metal ions during the adsorption of heavy metal ions bark. *Korean Jour. Environ. Agri.* 16(2): 115-118.
9. Poonnawals N. A., Lightsey G. R., and Henderson R. W. 1975; Removal of heavy metals from wastewater and sludge by absorption onto solid wastes. *Proc. 2nd National. Conf. on Complete Water Reuse*, Chicago, May 48: 241-254.
10. Randall J. M., Bermann R. L., and Waiss Jr. A. C. 1974a; Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions for. *Prod. J.*,24(9), 80-84.
11. Randall J. M., Hautala E., and Waiss Jr. A. C. 1974b; Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural by-products. *Proc. Miner Waste Util. Symp.*, 4th, 329-334.
12. Randall J. M., Reuter F. W., and Waiss Jr. A. C. 1975; Removal of cupric ion from solution by contact with peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.* 19: 1563-1571.
13. Randall J. M., Hautala E., and Waiss Jr. A. A. 1976; Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, 26(8): 46-50.
14. Randall J. M., Hautala E., and Mcdonald G. 1978 ; Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22: 379-387.
15. Sabadell J. E., and Krack R. J. 1975 ; Adsorption of heavy metals from wastewater and sludge on forest residuals and forest produce wastes. *Proc. 2nd National Conf. on Complete Water Reuse*, Chicago, May 4-8, 234-240.
16. Seki K., Saito N., Yoshida K., and Aoyama M. 1992; Adsorption of Heavy Metal Ions by Coniferous Barks. *J.Hokkaido For. Prod. Res. Inst. Vol.6 No.5*, 10-15.
17. Young R. N., Mcdonald G., and Randall J. M. 1975; Effect of light metal ion on the sorption of heavy metal ions on natural polymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1027-1035.